

Transformations chimiques de la matière : aspects thermodynamique et cinétique

Chapitre 4 : Equilibre et déplacements d'équilibre

I) Grandeurs standard de réaction $\Delta_r X^\circ$

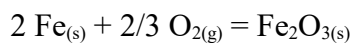
1) Entropie de réaction $\Delta_r S$ et Entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$

Définition de l'entropie de réaction $\Delta_r S$:

Utilisation de la loi de Hess pour déterminer $\Delta_r S$:

Signe de l'entropie de réaction :

Exemple : Calculer l'entropie standard de réaction ainsi que l'enthalpie standard de réaction associées à l'équation de réaction :



	$\text{Fe}_{(s)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$
$S_m^\circ \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	27,2	205,1	87,5
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ/mol)}$	0	0	-825,5

2) Enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$

Définition de l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$:

Détermination de $\Delta_r G^\circ$:

- A l'aide des autres grandeurs standard de réaction :

- A l'aide des potentiels chimiques :

II) Constante d'équilibre $K^\circ(T)$ et quotient de réaction Q_r

1) Définitions

Quotient de réaction :

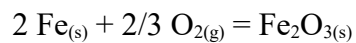
Constante d'équilibre :

2) Expression de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$

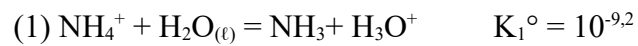
Expression thermodynamique de la constante d'équilibre $K^\circ(T)$:

Exemples :

- Dans l'approximation d'Ellingham, calculer à 298 K et 350 K la valeur de K° associée à l'équation de réaction :



- Calculer la constante d'équilibre $K^\circ(298\text{ K})$ de la réaction acido-basique (3) à partir des constantes d'équilibre des couples impliqués (équations (1) et (2)):

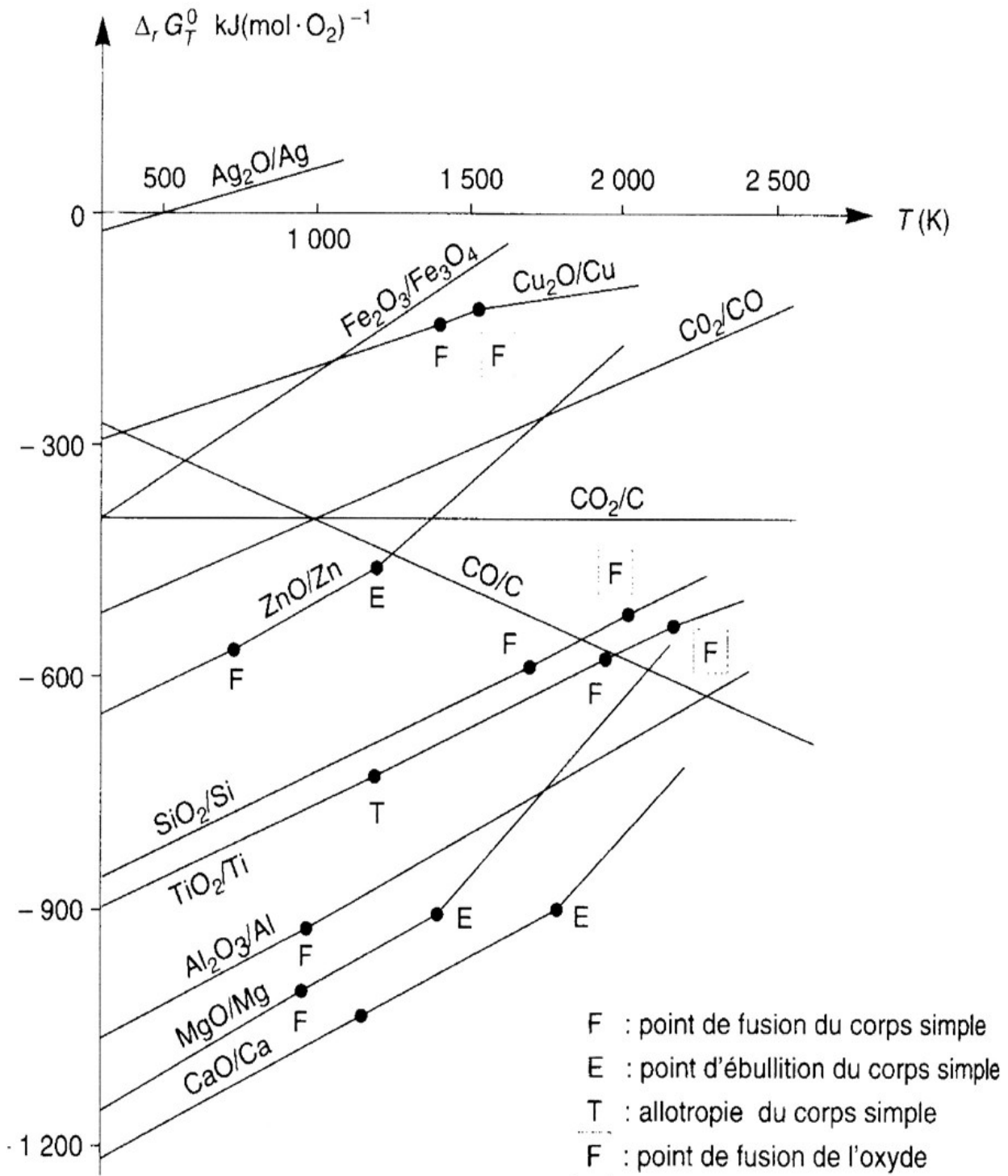


3) Température d'inversion

On va étudier la fonction $\Delta_r G^\circ = f(T)$ dans l'approximation d'Ellingham.

A la température d'inversion T_i : $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0\text{ J/mol}$ et $K^\circ(T_i) = 1$.

Exemple : Diagramme d'Ellingham



4) Relation de Van't Hoff

Relation de Gibbs-Helmholtz :

Cette relation se démontre en utilisant la définition de base de l'enthalpie libre ainsi que l'expression thermodynamique de l'entropie.

Relation de Van't Hoff :

III) Critère d'évolution d'un système chimique

1) Entropie créée

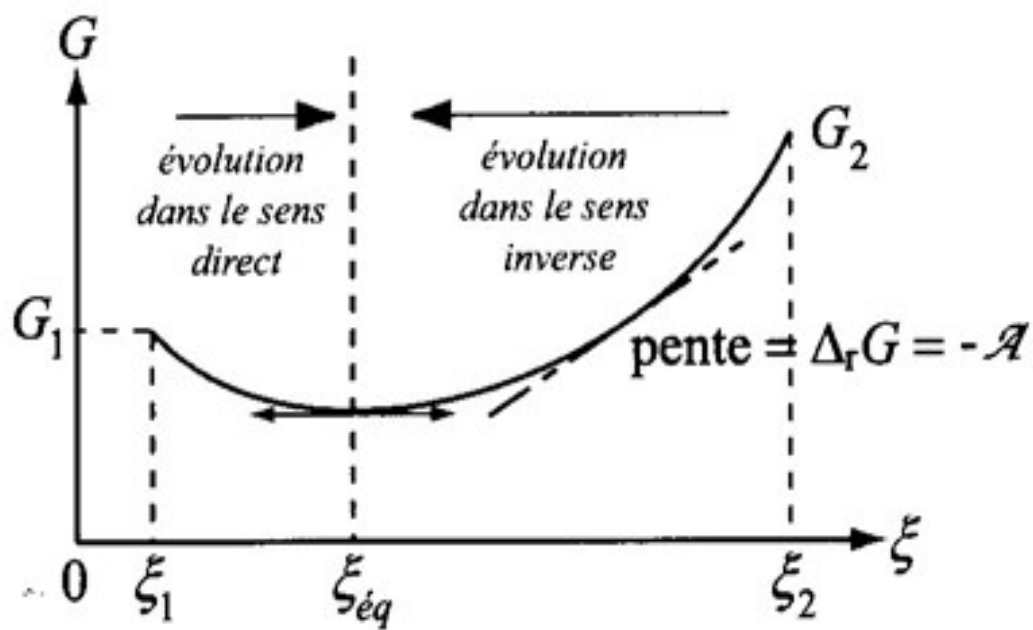
Par application des deux principes de la thermodynamique, nous allons exprimer la variation d'enthalpie libre dG en fonction de l'entropie créée.

- 1^{er} principe de la thermodynamique :
- 2nd principe de la thermodynamique :
- Expression de la différentielle dG :

- Expression de dG en fonction des variables P , T et ξ :

- Utilisation des deux expressions précédentes :

2) Sens d'évolution



3) Quand un système s'arrête-t-il d'évoluer ?

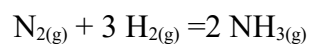
Avancement maximal et avancement à l'équilibre :

- La réaction s'arrête si un des réactifs est totalement consommé.

- La réaction s'arrête si elle atteint un état d'équilibre.

Exemples :

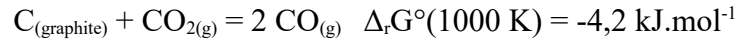
- On cherche à réaliser l'équilibre chimique associé à l'équation de réaction suivante:



Le mélange initial est tel que : $P(\text{H}_2)_0 = 0,20$ bar, $P(\text{N}_2)_0 = 0,30$ bar et $P(\text{NH}_3)_0 = 0,50$ bar.

Le système est-il initialement à l'équilibre chimique? Si non, dans quel sens évolue-t-il? En cas d'évolution, atteindra-t-il l'équilibre chimique ? Donnée : $K^\circ(298 \text{ K}) = 5,9 \cdot 10^5$

- Soit la transformation chimique modélisée par l'équation de réaction :



T et P sont maintenues constante tout au long de la transformation : $T = 1000 \text{ K}$ et $P = 1,0 \text{ bar}$. Le mélange initial contient : $n(\text{CO})_0 = 0,80 \text{ mol}$, $n(\text{CO}_2)_0 = 0,20 \text{ mol}$ et $n(\text{C})_0 = 0,20 \text{ mol}$. Y a-t-il équilibre chimique à l'état initial ? Si non, dans quel sens le système évolue-t-il ? Déterminer la composition du système à l'état final.

IV) Variance

1) Description d'un système physico-chimique en équilibre

On décrit le système physico-chimique à l'aide de plusieurs **variables intensives**:

- Variables physiques : pression totale P et température T
- Variables décrivant la composition des phases :

Fractions molaires

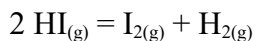
Concentrations

Pressions partielles

Par mis ces différentes variables intensives, on distingue des variables particulières appelées **facteurs d'équilibre**. Elles ont les propriétés suivantes :

- elles décrivent le système à l'équilibre
- leurs variations entraînent un déplacement ou une rupture d'équilibre du système.

Exemples de l'influence de la pression P :



2) Variance de l'ensemble des états d'équilibre d'un système physico-chimique

Définition : La variance est le nombre nécessaire et suffisant de variables intensives indépendantes que l'expérimentateur peut choisir pour fixer totalement l'état d'équilibre du système.

Détermination :

3) Systèmes particularisés

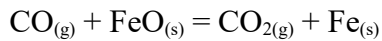
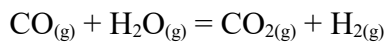
On peut observer une particularisation du système :

- en partant seulement des réactifs ou des produits
- en partant des réactifs ou des produits dans des proportions données

La particularisation peut entraîner des relations supplémentaires indépendantes à prendre en compte dans le calcul de la variance.

Exemples d'équilibres où seuls les réactifs sont présents initialement :





V) Déplacement de l'équilibre

1) Système chimique homogène (une seule phase)

Soit une réaction chimique de N constituants. La variance s'exprime :

La variance vaut alors : $v = N$.

Il y a au moins deux participants à une réaction chimique (au moins un réactif et au moins un produit), il est donc toujours possible de choisir librement P et T sans remettre en cause l'équilibre chimique (au minimum : $v = 0$).

C'est le cas des équilibres en solutions aqueuses. On parlera alors de réaction **quantitative** si la réaction possède une grande constante d'équilibre (souvent $K^\circ > 10^4$) et de réaction **limitée** si elle est faible.

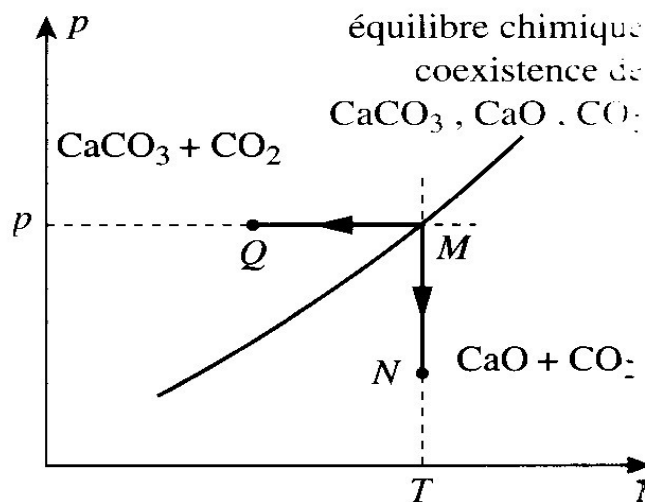
2) Système chimique hétérogène

Soit une réaction chimique de N constituants. La variance s'exprime :

Cette valeur de variance peut être inférieure à deux.

Dans le cas où $v < 2$, le choix d'imposer la température et la pression n'est plus compatible avec l'existence de l'équilibre chimique. On aura alors une **rupture d'équilibre**.

Exemple :



VI) Optimisation des paramètres physiques T et P

1) Influence de la température à pression constante

Une augmentation de température entraîne un déplacement (ou une rupture) de l'équilibre dans le sens qui s'oppose à cette augmentation de température.

Utilisation de la relation de Van't Hoff :

2) Influence de la pression à température constante

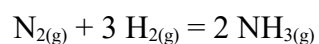
Une augmentation de pression entraîne un déplacement (ou une rupture) d'équilibre dans le sens d'une **diminution de la quantité de matière de gaz**.

On étudie donc la variation du nombre de moles de gaz dans une réaction.

Exemple : $\text{CO}_{(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} = \text{CO}_{2(g)}$

3) Optimisation d'une synthèse industrielle

Etude de la synthèse de l'ammoniac :



$$\Delta_f H^\circ (\text{NH}_3) = - 46,1 \text{ kJ/mol}$$

Variance :

Influence de T :

Influence de P :

T (°C) \ P (bar)	10	100	300	600
200	50,7	81,5	89,9	95,4
400	3,8	25,1	47,0	65,2
500	1,2	10,6	26,4	42,1
700	0,23	2,2	7,3	12,6

VII) Optimisation des paramètres chimiques

1) Utilisation de l'enthalpie libre de réaction

L'enthalpie libre de réaction peut s'exprimer en fonction des potentiels chimiques :

L'expression du potentiel chimique est :

On aboutit à la relation :

On calcule donc $\Delta_r G$ à partir de $\Delta_r G^\circ$ et de Q pour déterminer le sens d'évolution. On a les trois cas suivants :

- $\Delta_r G < 0$: réaction dans le sens direct
- $\Delta_r G > 0$: réaction dans le sens indirect
- $\Delta_r G = 0$: pas d'évolution

2) Ajout d'un constituant inactif

Un constituant **inactif** est un constituant n'intervenant pas dans l'équation bilan de la réaction.

Ajout isotherme et isobare d'un gaz :

Ajout isotherme d'un solvant :

3) Ajout d'un constituant actif

Un constituant **actif** est un constituant intervenant dans l'équation bilan de la réaction.

Ajout d'un constituant actif en phase condensée pure :

Ajout isotherme et isobare d'un constituant actif en phase gazeuse :

Ajout isotherme d'un soluté :